

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



JA 0040760

APR 1978

37505A/21

A41 E13

TELJ 28.09.76

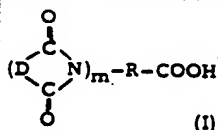
TEIJIN KK

\*J5 3040-760

28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2, 4S

Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol

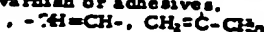
New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting  $\geq 1$  species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with  $\geq 1$  species of



polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with  $\geq 1$  species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is  $\geq 1$ ).

The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes



$\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} -$  and  $-\text{CCl} = \text{CCl} -$ , and R can be explained by the

A(1-B3, 1-C1) E(6-D3, 6-D13, 7-D2, 7-D3).

356

corresp. aminocarboxylic acids of formula  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$  (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)<sub>2</sub>, PhCl, Ph(Cl)<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds.

(5pp52)



⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53-40760

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類  
16 E 33

庁内整理番号  
7009-44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51-115365  
⑯出 願 昭51(1976)9月28日  
⑰発 明 者 稲田博夫  
日野市旭ヶ丘2-33-14  
同 岩田薫

日野市多摩平3-18-4  
⑱発 明 者 吉田二司  
日野市多摩平3-5-18  
⑲出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑳代 理 人 弁理士 前田純博

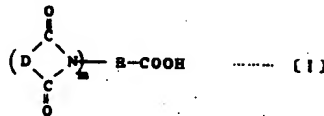
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

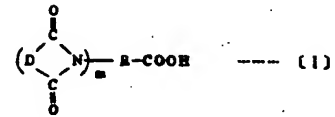
1. 一般式(1)



但し、式中Rは(m+1)価の有機基、Dはエチレン置換基-炭素二重結合を含む2価の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(1)

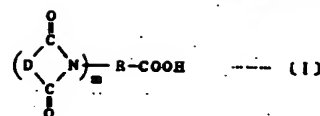


但し、式中Rは(m+1)価の有機基、Dはエチレン置換基-炭素二重結合を含む2価の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と、少くとも1種のポリオール(B)と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体(C)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の効果を説明

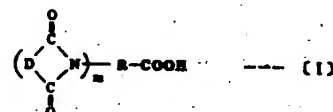
本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、シアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般



但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン基炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステル、もしくはその化合物(と)と少なくとも1種のポリオール(と)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)、及び

## 2. 一般式(1)



但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン基炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。

にビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品の分野に成型品、化粧板、積層板、エナメルワニス、合皮ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

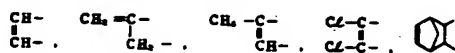
本発明者は、この様な末端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

## 1. 一般式(1)

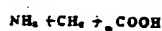
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(と)と少なくとも1種のポリオール(と)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)である。

本発明田及びはにかいて(ω成分と用いられる化合物は一般式(1)で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエステルである。一般式(1)におけるDとしては、例えば



及び  等があげられ、特に  が好ましい。

一般式(1)におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



(但し、pは1-20の整数)

で示されるα-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-β-アミノ安息香酸、α-アミノメ

チルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばα-アミノ安息香酸、γ-アミノ安息香酸、α-アミノ-β-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

不飽和に用いられる(ω成分としては、一般式(1)で示されるイミドカルボン酸の如くそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1-4のアルキルエステル、あるいは不飽和有機基で置換されていてもよい炭素数6-15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、n-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等のアリールエステル等があげられる。

(ω成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる(四)成分あるいは(四)+(五)成分との反応に關し而反應等を供せないので好ましい。殊にフェニルエステルが好ましく用いられる。

本発明において(四)成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエービス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサゲン、ヘイドロン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアレート等の複素環含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、フタリテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。尚、これらポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体は単なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ペンタメチン結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法に従う反応の温度は大別すると次の如くなる。

(A) (四)成分及び(五)成分、或いは(A)、(四)及び(五)の三成分を同時に加熱反応せしめる〔本発明(I)或いは本発明(II)〕。

(B) (四)成分と(五)成分とを予め反応せしめ、或いは(四)成分を誘導し反応せしめる〔本発明(III)〕。

これらのポリオールは凡の例示であり、他にも例えば4,4'-ジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他イミド結合、オキサジアゾール結合、ペンタメチン結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において(四)成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリメチン酸、トリメリット酸、シクロヘキサングリコール酸、セバチン酸、デジジン酸等が挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエステル形成性誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体としては酸ハライド、アルキル或いはアリールエステル、或いは例えばピロメリット酸ジ無水物、

これらの反応は通常150〜300℃、常圧あるいは減圧下いずれかの条件下あるいは不活性溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、クレゾール等の共存下に行なわれる。

反応に關しては、触媒が好ましく用いられ、例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Cu, B 或いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、(四)成分としてイミドカルボン酸を用いる場合にはその反応性が例えばアリールエステルに比べて劣る。しかし、この場合にはジフェニルカーボネートの如きジアリールカーボネートをカルボン酸に対して用いる場合はそれ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不飽和イミドエステルは前述の如くラジカル的に或いはポリアミンとのマイケル付加あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

ステルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成型品、エマルジョン、フィルム、塗料ニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート 17.8 部、エチレングリコール 6.2 部、トリニ(タービド)キニナル)イソシアレート 6.9 部、チタニウムテトラブトキシド 0.03 部を攪拌槽付反応器に仕込み、150~240℃に加熱し、反応によって生成するメタノールを系外に溜去せしめつつ反応せしめた。生成物量のメタノールが溜出してから反応物を攪拌槽付を反応器に移し、  
 反応器を真空下で加熱し、系外に溜去せしめつつに減圧とし10分後に絶対圧約 0.5 mm Hg とする様にし、更に3分間反応せしめた。次に  $\alpha$ -マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部を添加し反

応温度を 250℃に下げ、常圧下15分、次いで系内を10分後に絶対圧約 0.5 mm Hg とする様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点 95~100℃であり透明であつた。該イミドエステル化合物 10 部に  $\alpha$ -イソシアミノジフェニルメタン 1.0 部を混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は転化し耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 2

$\alpha$ -マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部、 $\alpha$ -5-ジメチル-1,3-ビス(タービド)キニエナル)ヒダントイン 3.16 部、酢酸亜鉛 0.01 部を攪拌槽付を反応器に仕込み、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約 0.5 mm Hg とする様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点 95~100℃で透明であつた。このイミドエステル化合物 10 部に対し  $\alpha$ -イソシアミノジ

フェニルメタン 2.4 部を添加し250℃で15分加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

#### 実施例 3

攪拌槽付反応器にイソフタル酸ジフェニル 2.86 部、 $\alpha$ -マレイミド安息香酸フェニル 1.17 部、エチレングリコール 6.2 部、ベンタエリスリトール 1.26 部、チタニウムテトラブトキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧下30分、次いで系内を徐々に減圧とし、15分後に約 0.5 mm Hg の絶対圧として更に15分反応せしめ、軟化点 100~110℃の透明のイミドエステルを得た。この反応生成物 10 部に対し 1.2 部の  $\alpha$ -イソシアミノジフェニルエーテルを添加し、200℃で1時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 4

$\alpha$ -マレイミド安息香酸 6.9 部、トリニ

ドロキシエナルイソシアレート 2.61 部、ジフェニルカーボネート 7.06 部、チタニウムテトラブトキシド 0.03 部、及び  $\alpha$ -クレゾール 1.00 部を攪拌槽付を反応器に仕込み、 $\alpha$ -クレゾールの蒸気下4時間反応せしめた。次に反応物を実施例 2 と同様の反応器に移し  $\alpha$ -クレゾールを溜出した後、実施例 2 と同様に反応せしめたところ軟化点 95~105℃の透明のイミドエステル化合物が得られた。

#### 実施例 5

ジメチルテレフタレート 12.4 部、エチレングリコール 6.2 部、ネオペンテングリコール 1.04 部、酢酸カルシウム 0.02 部を攪拌槽付を反応器に仕込み、150~230℃に加熱しは生成物量のメタノールが溜出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌槽付を反応器に移し、 $\alpha$ -(2,6-エンドメタレン-1,2,2,6-テトラヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 7.8 部を添加し250℃で常圧下30分、次に系内を



紙々に減圧とし、15分以内に約0.5mmHgの絶対圧とし、これに15分反応せしめたところ収化点100~105℃の透明のイソドエステル化合物が得られた。

特許出願人 有限会社  
代理人 井上士 岡田 純 博

特開昭53-40760(商)  
手続補正書  
昭和51年11月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特開昭 51 - 115565 号

2. 発明の名称

不飽和イソドエステル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(300) 有限会社

代表者 大 塚 晋 三

4. 代理人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(原野ビル)

有限会社 社内

(7726) 井上士 岡田 純 博

5. 補正の対象

明細書の「発明の名称を説明」の欄

6. 補正の内容

特許

(1) 明細書第6頁第5行目の「ミノ安息香酸、  
Δ5-」を「ミノ安息香酸、P-アミノ安息  
香酸、Δ5-」に訂正する。

以 上

2650215 — 526/262

~~2890207~~ —  
262 526/262

2506738 — 525/411

~~2971944~~ — 526/256

~~3074915~~ — ~~526/259~~

3929713 — 528.319